



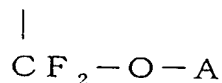
PCT

特許協定に基づいて公開された国際願

<p>(51) 国際特許分類7 C08F 16/12, 290/06 // 299/02</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO00/53647</p> <p>(43) 国際公開日 2000年9月14日(14.09.00)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP00/01453</p> <p>(22) 国際出願日 2000年3月10日(10.03.00)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平11/64577 1999年3月11日(11.03.99) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.)(JP/JP) 〒530-8323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてののみ) 守田 滋(MORITA, Shigeru)(JP/JP) 坂下浩敏(SAKASHITA, Hirotoshi)(JP/JP) 荒木孝之(ARAKI, Takayuki)(JP/JP) 清水哲男(SHIMIZU, Tetsuo)(JP/JP) 〒566-8585 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka, (JP)</p> <p>(74) 代理人 青山 葆, 外(AOYAMA, Tamotsu et al.) 〒540-0001 大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号 IMPビル Osaka, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: FLUORINATED ALLYL ETHER POLYMER</p> <p>(54)発明の名称 フッ素化アリルエーテル重合体</p> $  \begin{array}{c}  \text{-(CH}_2\text{-CF)-} \\    \\  \text{CF}_2\text{-O-A}  \end{array}  \quad (1)  $ <p>(57) Abstract A fluorinated allyl ether polymer which consists only of chains made up of at least one kind of structural units represented by general formula (1) (wherein A represents a C<sub>1-100</sub> organic group) and has a number-average molecular weight of 1,000 to 1,000,000.</p>		

(57)要約

一般式：  $-(CH_2-CF)-$



[式中、Aは、炭素数1から100の有機基を表す。]

で示される少なくとも1種の構造単位の連鎖のみからなる数平均分子量1,000~1,000,000の含フッ素アリルエーテル重合体。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦  
AG アンティグア・バーブーダ  
AL アルバニア  
AM アルメニア  
AT オーストラリア  
AU オーストラリア  
AZ アゼルバイジャン  
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ  
BB バルバドス  
BE ベルギー  
BF ブルキナ・ファソ  
BG ブルガリア  
BJ ベナン  
BR ブラジル  
BY ベラルーシ  
CA カナダ  
CF 中央アフリカ  
CG コンゴ  
CH スイス  
CI コートジボアール  
CM カメルーン  
CN 中国  
CR コスタ・リカ  
CU キューバ  
CY キプロス  
CZ チェコ  
DE ドイツ  
DK デンマーク

DM ドミニカ  
DZ アルジェリア  
EE エストニア  
ES スペイン  
FI フィンランド  
FR フランス  
GA ガボン  
GB 英国  
GD グレナダ  
GE グルジア  
GH ガーナ  
GM ガンビア  
GN ギニア  
GR ギリシャ  
GW ギニア・ビサウ  
HR クロアチア  
HU ハンガリー  
ID インドネシア  
IE アイルランド  
IL イスラエル  
IN インド  
IS アイスランド  
IT イタリア  
JP 日本  
KE ケニア  
KG キルギスタン  
KP 北朝鮮  
KR 韓国

KZ カザフスタン  
LC セントルシア  
LI リヒテンシュタイン  
LK スリ・ランカ  
LR リベリア  
LS レソト  
LT リトアニア  
LU ルクセンブルグ  
LV ラトヴィア  
MA モロッコ  
MC モナコ  
MD モルドヴァ  
MG マダガスカル  
MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア  
共和国  
ML マリ  
MN モンゴル  
MR モーリタニア  
MW マラウイ  
MX メキシコ  
MZ モザンビーク  
NE ニジェール  
NL オランダ  
NO ノールウェー  
NZ ニュー・ジーランド  
PL ポーランド  
PT ポルトガル  
RO ルーマニア

RU ロシア  
RD スーダン  
SE スウェーデン  
SG シンガポール  
SI スロヴェニア  
SK スロヴァキア  
SL シエラ・レオネ  
SN セネガル  
SZ スワジランド  
TD チャード  
TG トーゴ  
TJ タジキスタン  
TM トルクメニスタン  
TR トルコ  
TT トリニダード・トバゴ  
TZ タンザニア  
UA ウクライナ  
UG ウガンダ  
US 米国  
UZ ウズベキスタン  
VN ヴェトナム  
YU ユーゴスラヴィア  
ZA 南アフリカ共和国  
ZW ジンバブエ

## 明 細 書

## フッ素化アリルエーテル重合体

## 発明の分野

5 本発明は、フッ素化アリルエーテルの重合体、より詳しくは1, 1, 2-トリフルオロアリルエーテルの単独または共重合体に関する。

## 背景技術

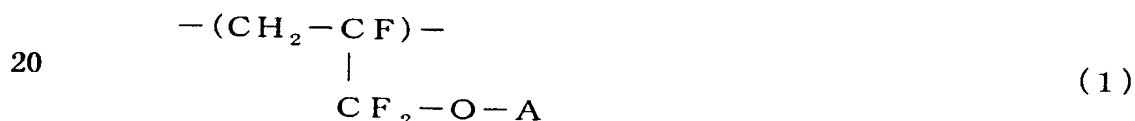
従来、炭化水素系アリル化合物は、ラジカル単独重合しにくく、高分子量の単  
独重合体は得られないとされており、報告されている単独重合体の分子量は30  
10 0から3000の程度であった(R. L. Shriner, L. Kelley 編 "Chemical  
Reviews" (USA) p815; 昭和37年12月13日国立国会図書館受入)。

そのため、アリル化合物と共重合させる共単量体については種々改良がなされ  
ているが、アリル化合物の単独重合及び単独重合体に関しては上記文献以外に報  
告がない。

## 15 発明の開示

本発明の目的は、ラジカル単独重合により調製された、高分子量のフッ素化ア  
リルエーテルの重合体を提供しようとするものである。

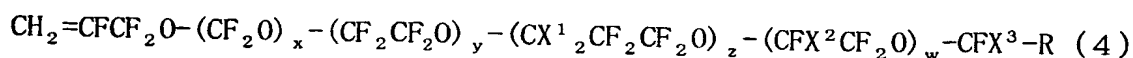
この目的は、一般式：



[式中、Aは、炭素数1から100の有機基を表す。]

で示される少なくとも1種の構造単位の連鎖のみからなる数平均分子量1,00  
0~1,000,000のフッ素化アリルエーテル重合体、および

## 25 一般式：

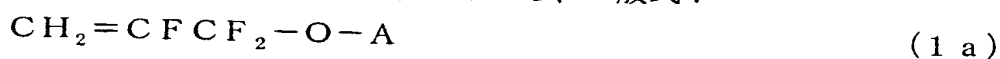


[式中、X<sup>1</sup>は水素原子、フッ素原子または塩素原子、X<sup>2</sup>は水素原子、塩素原  
子、メチル基またはトリフルオロメチル基、X<sup>3</sup>は水素原子、フッ素原子、塩  
素原子またはトリフルオロメチル基を表す。x、y、zおよびwはそれぞれ独立  
30 に0~20の数を表す。ただし、x、y、zおよびwの和は1~20である。R

は $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}^1$ （ここで、 $\text{R}^1$ は炭素数1～20の炭化水素基を表す。） $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{OCF}=\text{CF}_2$ 、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のパーフルオロアルキル基を表す。]

で示される、数平均分子量1,000～1,000,000を有するフッ素化アリルエーテルの重合体により達成される。

本発明は、特定のアリルエーテル構造が単独重合性に優れ、高分子量の重合体を与えるという知見に基づく。すなわち、一般式：



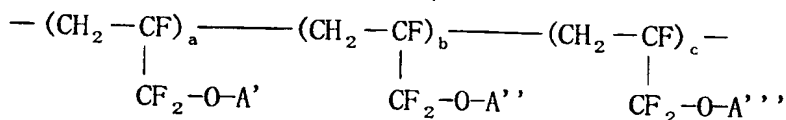
[式中、Aは、炭素数1から100の有機基を表す。]

で示される含フッ素アリルエーテル化合物は、 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2-\text{O}-$ で示される基の構造に起因して、化合物(1a)同士の単独重合性、特にラジカル重合性に優れており、高分子量物を与える、これは、他のアリル化合物、例えば $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{OR}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{R}$ 、ビニルエーテル化合物、例えば $\text{CF}_2=\text{CFOR}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHOR}$ などは、単独重合できないか、またはできても低分子量物（オリゴマー）が得られるのみであることとは顕著に異なっている。

本発明によれば、単量体が $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2-\text{O}-$ で示される基を有する限り、基Aがどのような有機基であっても、基本的にラジカル重合することができ、一般式(1)で示される重合体を得ることができる。

#### 発明の詳細な説明

本発明のフッ素化アリルエーテル重合体は、一般式(1)で示される構造単位の連鎖のみからなる重合体であるが、基Aが異なる少なくとも2種の構造単位の連鎖からなる共重合体、例えば、



のような構造を有する共重合体（ただし、個々の構造単位の順序はランダムであっても、ブロックであってもよい。）をも包含する。

なお、上記重合体は、本発明の目的を損なわない範囲で、上記フッ素化アリルエーテルと共重合可能なエチレン性不飽和化合物、たとえば含フッ素オレフィン

を20モル%未満、好ましくは10モル%未満の範囲で共重合したものであって

もよい。

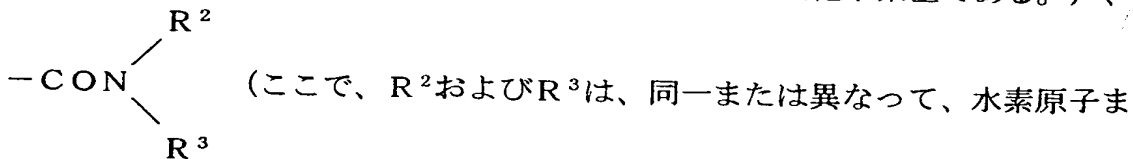
基Aは、あらゆる有機基から選択することができる。有機基としては、炭素数1～50の飽和または不飽和の脂肪族炭化水素基、炭素数4～30の芳香族炭化水素基などが一般に例示できる。これらの炭化水素基は、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されたものであってもよい。

具体的には、炭素数1～50のアルキル基または含フッ素アルキル基、炭素数2～50のアルケニル基または含フッ素アルケニル基、炭素数2～50のアルキニル基または含フッ素アルキニル基、エーテル結合を含む炭素数1～60のアルキル基または含フッ素アルキル基、エーテル結合を含む炭素数2～60のアルケニル基または含フッ素アルケニル基、エーテル結合を含む炭素数2～60のアルキニル基または含フッ素アルキニル基、炭素数4～30のアリール基または含フッ素アリール基などが例示できる。

さらに、これらの炭化水素基は官能基を有していてもよい。官能基を有する炭化水素基を用いた場合には、得られるフッ素化アリルエーテル重合体に種々の機能を付与できる点で好ましい。官能基を有する基Aを含む構造単位の詳細例は、一般式：



[式中、A<sup>1</sup>は、炭素数1～60の2価の有機基、Y<sup>1</sup>は、-CH<sub>2</sub>OH、-COOH、-COOR<sup>1</sup>（ここで、R<sup>1</sup>は炭素数1～20の炭化水素基である。）]



、-O-CF=CF<sub>2</sub>または-O-CO-CZ<sup>3</sup>=CZ<sup>1</sup>Z<sup>2</sup>（ここで、Z<sup>1</sup>およびZ<sup>2</sup>は、同一または異なって、水素原子またはフッ素原子、Z<sup>3</sup>は、水素原子、フッ素原子、塩素原子またはトリフルオロメチル基である。）を表す。]

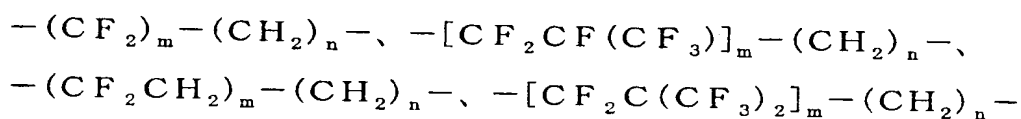
で示される構造単位である。

上記の-A<sup>1</sup>-Y<sup>1</sup>基の他、官能基を有する基Aとしては、エポキシ基、グリ

シジル基、シアノ基 ( $-\text{CN}$ )、スルホン酸基 ( $-\text{SO}_3\text{H}$ )、 $-\text{SO}_3\text{R}'$  (ここで、 $\text{R}'$  は、1 価の有機基である。) などが例示できる。

式 (2) の基  $\text{A}^1$  は、炭素数 1 ~ 60 の 2 価の有機基、好ましくは 2 価の含フッ素アルキレン基、エーテル結合を含む 2 価の含フッ素アルキレン基などから選  
5 択される。これにより、重合体に、耐熱性、防汚性、非粘着性、光学特性 (例えば、低屈折率)、耐薬品性、電気絶縁性などの機能を付与することができる。

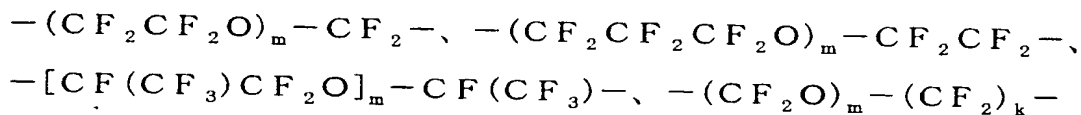
2 価の含フッ素アルキレン基の具体例は、



10 (式中、 $m$  は 1 ~ 20 の数であり、 $n$  は 0 ~ 10 の数である。)

などである。

エーテル結合を含む 2 価の含フッ素アルキレン基の具体例は、

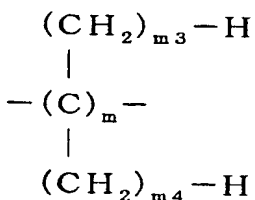


15 (式中、 $m$  および  $k$ 、それぞれ 1 ~ 20 の数である。)

などである。

上記式 (2) 中の基  $\text{A}^1$  は、上記した含フッ素アルキレン基等のほか、以下の  
ような炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基であってもよい。

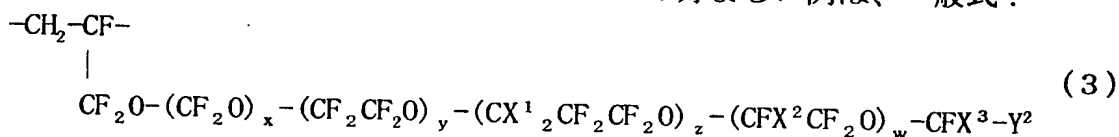
20  $-(\text{CH}_2)_m-$  (式中、 $m$  は 1 ~ 20 の数である。)、シクロヘキシレン基、  
 $-(\text{Ph})_a-$  (式中、 $\text{Ph}$  はフェニレン基であり、 $a$  は 1 ~ 3 の整数である。)、  
 $-(\text{CH}_2)_{m1}-(\text{Ph})_a-(\text{CH}_2)_{m2}-$  (式中、 $\text{Ph}$  および  $a$  は前記と同じであ  
り、 $m1$  は 1 ~ 5 の数であり、 $m2$  は 0 ~ 5 の数である。)、



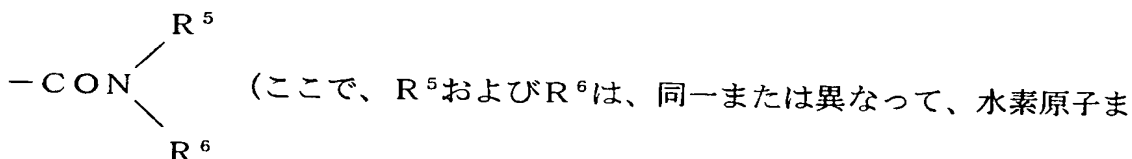
25 (式中、 $m$  は 1 ~ 20 の数であり、 $m3$  は 0 ~ 10 の数であり、 $m4$  は 1 ~ 10  
の数である。)

30 などが例示できる。

一般式(1)で示される構造単位のとおりわけ好ましい例は、一般式：



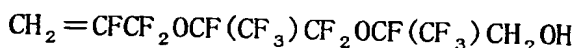
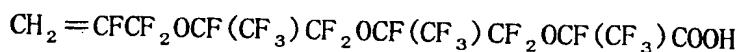
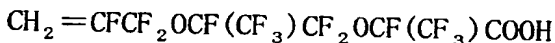
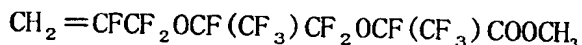
[式中、X<sup>1</sup>は水素原子、フッ素原子または塩素原子、X<sup>2</sup>は水素原子、塩素原子、メチル基またはトリフルオロメチル基、X<sup>3</sup>は水素原子、フッ素原子、塩素原子またはトリフルオロメチル基を表す。x、y、zおよびwはそれぞれ独立に0～20の数を表す。ただし、x、y、zおよびwの和は1～20である。Y<sup>2</sup>は—COOH、—COOR<sup>4</sup>(ここで、R<sup>4</sup>は炭素数1～20の炭化水素基を表す。)、—CH<sub>2</sub>OH、



、—O—CF=CF<sub>2</sub>または—OC—O—CZ<sup>6</sup>=CZ<sup>4</sup>Z<sup>5</sup>(ここで、Z<sup>4</sup>およびZ<sup>5</sup>は、同一または異なって、水素原子またはフッ素原子、Z<sup>6</sup>は、水素原子、フッ素原子、塩素原子またはトリフルオロメチル基である。)を表す。]

で示される構造単位である。

上記フッ素化アリルエーテル(3)の好ましい具体例は、



などである。

本発明のフッ素化アリルエーテル(3)の製法を、以下に説明する。なお、各一般式を簡略に示すために、以下の説明では「—(CF<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>—(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O)<sub>y</sub>—(CX<sup>1</sup>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O)<sub>z</sub>—(CFX<sup>2</sup>CF<sub>2</sub>O)<sub>w</sub>—CFX<sup>3</sup>—」をRfで表す。

本発明のフッ素化アリルエーテル(3)は、一般式：



で示される末端にヨウ素をもつ化合物を、脱 I F することにより容易に合成することができる。この脱 I F は、好ましくは、溶媒（例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチルなど）中、触媒（例えば、亜鉛、銅など）の存在下に、反応温度  $-20^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは  $50^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$  で行われる。

本発明の一般式 (1) で示される構造単位の連鎖のみからなる重合体は、以下のようにして製造することができる。

本発明のフッ素化アリルエーテル (1) の単独重合は、一般的なラジカル重合方法により、一般的なラジカル重合条件で行うことができる。好ましくは、ラジカル開始源（例えば、ラジカル重合開始剤、光、熱など）を用いたラジカル重合が採用され、重合方式は、塊状重合、溶液重合、乳化重合、懸濁重合などのいずれでもよい。

ラジカル重合における反応条件は、特に限定されないが、 $0 \sim 100^{\circ}\text{C}$  の温度、大気圧、 $760 \text{ mmHg}$  程度までの減圧または  $100 \text{ kg/cm}^2$  程度までの加圧から選ばれる圧力を含む。

また、別の方法として、このようにして得られた重合体を用い、さらにこれに官能基を有する化合物を反応させることにより、重合体に官能基を導入することもできる。

例えば、 $-\text{CH}_2\text{OH}$  基を有する含フッ素アリルエーテル (4) を重合して得た重合体に、式： $\text{CZ}^1\text{Z}^2=\text{CCOF}$ （式中、 $\text{Z}^1$ 、 $\text{Z}^2$  および  $\text{Z}^3$  は前記と同意義である。）で示される化合物を反応させることにより、式： $-\text{CH}_2\text{OCO}-\text{CZ}^3=\text{CZ}^1\text{Z}^2$  で示される基を導入することができる。

あるいは、式： $-\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOH}$  基を有するフッ素化アリルエーテル (4) を重合して得た重合体を、水酸化ナトリウムなどにより処理して、この基をアルカリ塩とし、次いで、加熱して脱炭酸することにより、 $-\text{OCF}=\text{CF}_2$  基を導入することができる。

本発明のフッ素化アリルエーテルはラジカル単独重合により高分子量体とすることができ、このアリルエーテルに官能基を含むものを使用することにより、分



子中に官能基を含む重合体が容易に得られる。これらの重合体は含まれる官能基により種々の性質を示し、例えば耐溶剤性の高分子、また水可溶の高分子、イオン交換樹脂、反応性高分子などとして使用できる。

以下、実施例を示し、本発明を具体的に説明する。

5 実施例 1

$\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOCH}_3$  5 g と  $[\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{COO-}]_2$  (以下、DHP と略す) の 8 重量% トリクロロトリフルオロエタン溶液 0.5 g をガラス容器に入れ、容器内雰囲気窒素置換し、室温で 24 時間攪拌したところ、混合物の粘度が上昇した。反応混合物から低沸点物を減圧留去して、無色透明のポリマー 4.67 g を得た。

開始剤効率を 1 と仮定し、連鎖移動反応は起こらず、停止は再結合停止のみと仮定して計算すると、分子量は 71652 となった。この分子量を、以下「計算分子量」という。

このポリマーはテトラヒドロフラン (THF) 可溶であった。このポリマーを THF に溶解し、ポリスチレンを標準として GPC により分子量を測定したところ、数平均分子量は約 68000 であった。GPC による数平均分子量の値は、上記計算分子量とかなり良い一致を示したので、以下の実施例では計算分子量のみを示す。

$T_g$  は  $-2^\circ\text{C}$ 、屈折率は 1.3132 であった。

20 なお、 $T_g$  は DSC (示差走査熱量計) により、屈折率はアッベ (abbe) の屈折率計により測定した。

実施例 2

実施例 1 と同様にして  $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{OH}$  を重合させたところ、2.10 g の無色透明のポリマーが得られた。計算分子量は 32865 であった。 $T_g$  は  $-4^\circ\text{C}$ 、屈折率は 1.3416 であった。

実施例 3

実施例 1 と同様にして  $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOH}$  を重合させたところ、4.77 g の白色のポリマーが得られた。計算分子量は 74651 であった。 $T_g$  は  $13^\circ\text{C}$  であった。このポリマーは水に可溶であり、水溶液 (濃度 1 重

量%) の pH は約 2 であった。この水溶液は、起泡性であった。

#### 実施例 4

5  $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{OH}$  5.0 g および DHP 0.51 g を用いた以外は実施例 1 と同様にして重合を行ったところ、4.68 g の無色透明のポリマーが得られた。このポリマーは、室温で硬質の固体であった。計算分子量は 80730 であった。

#### 実施例 5

10  $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOCH}_3$  5.01 g および DHP 0.53 g を用いる以外は実施例 1 と同様にして重合を行ったところ、4.54 g の無色透明のポリマーが得られた。このポリマーは、室温で柔らかいポリマーであった。計算分子量は 73880 であった。

#### 実施例 6

15  $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{OH}$  (モノマー A) 14 g と、 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOCH}_3$  (モノマー B) 6 g と、DHP 8.29 g (8 重量%パーフルオロヘキサン溶液) を、HCF C-225 (1,1-ジクロロ-2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロパンと 1,3-ジクロロ-1,2,2,3,3-ペンタフルオロプロパンの混合物) 50 g に混合し、30℃で24時間攪拌した。

得られた溶液を石油ベンジンに投入し、得られたポリマーを析出させた。

20 析出したポリマーを回収し、石油ベンジンで洗浄した後、真空乾燥して、ゴム状ポリマー 18 g を得た。

NMR 分析の結果、得られたポリマーは、モノマー A およびモノマー B がモル比 81 : 19 で含まれた共重合体であった。

#### 実施例 7

25 実施例 6 で得た含フッ素共重合体 13 g を HCF C-225 30 g に溶解し、ピリジン 0.61 g を加え、0~5℃に冷却した。氷冷下、攪拌しながら、溶液に  $\text{CH}_2=\text{CFCOF}_3$  3.0 g をゆっくり滴下した後、さらに4時間攪拌した。

実施例 6 と同様にして、ポリマーを析出させ、洗浄、乾燥して、ゴム状ポリマー 10 g を得た。

ポリマーの IR 分析によれば、OH 基の吸収が消失し、 $>\text{C}=\text{C}<$  の吸収が新

たに生成していた。

NMR分析により、 $-\text{COOCH}_3$ 基含有モノマー対 $-\text{OCO}-\text{CF}=\text{CH}_2$ 含有モノマーのモル比は、80 : 20であった。

## 請 求 の 範 囲

1. 一般式：



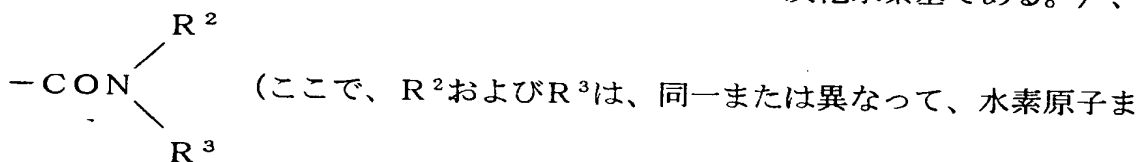
[式中、Aは、炭素数1から100の有機基を表す。]

で示される少なくとも1種の構造単位の連鎖のみからなる数平均分子量1,000～1,000,000の含フッ素アリルエーテル重合体。

2. 構造単位の少なくとも1種は、一般式：



[式中、A<sup>1</sup>は、炭素数1～60の2価の有機基、Y<sup>1</sup>は、-CH<sub>2</sub>OH、-COOH、-COOR<sup>1</sup>（ここで、R<sup>1</sup>は炭素数1～20の炭化水素基である。）]

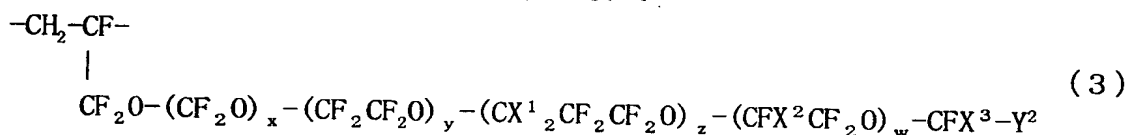


たは炭素数1～20の炭化水素基である。)、-O-CF=CF<sub>2</sub>または-OOC-CZ<sup>3</sup>=CZ<sup>1</sup>Z<sup>2</sup>（ここで、Z<sup>1</sup>およびZ<sup>2</sup>は、同一または異なって、水素原子またはフッ素原子、Z<sup>3</sup>は、水素原子、フッ素原子、塩素原子またはトリフルオロメチル基である。）を表す。]

で示される構造単位である請求項1に記載の含フッ素アリルエーテル重合体。

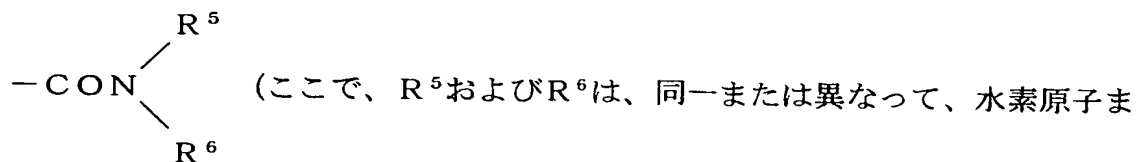
3. 式(2)中、A<sup>1</sup>は、炭素数1～60の含フッ素アルキレン基またはエーテル結合を有する炭素数1～60の含フッ素アルキレン基である請求項2に記載の含フッ素アリルエーテル重合体。

4. 構造単位の少なくとも1種は、一般式：



[式中、X<sup>1</sup>は水素原子、フッ素原子または塩素原子、X<sup>2</sup>は水素原子、塩素原子、メチル基またはトリフルオロメチル基、X<sup>3</sup>は水素原子、フッ素原子、塩素原子またはトリフルオロメチル基を表す。x、y、zおよびwはそれぞれ独立に0

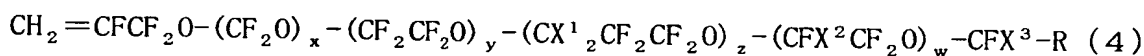
～20の数を表す。ただし、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ および $w$ の和は1～20である。 $Y^2$ は  
 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}^4$ （ここで、 $R^4$ は炭素数1～20の炭化水素基を表  
 す。） $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、



たは炭素数1～20の炭化水素基である。） $-\text{O}-\text{CF}=\text{CF}_2$ または $-\text{OOC}-\text{CZ}^6=\text{CZ}^4\text{Z}^5$ （ここで、 $Z^4$ および $Z^5$ は、同一または異なって、水素原  
 10 子またはフッ素原子、 $Z^6$ は、水素原子、フッ素原子、塩素原子またはトリフル  
 オロメチル基である。）を表す。]

で示される構造単位である請求項1に記載の含フッ素アリルエーテル重合体。

5. 一般式：



[式中、 $X^1$ は水素原子、フッ素原子または塩素原子、 $X^2$ は水素原子、塩素原  
 子、メチル基またはトリフルオロメチル基、 $X^3$ は水素原子、フッ素原子、塩  
 素原子またはトリフルオロメチル基を表す。 $x$ 、 $y$ 、 $z$ および $w$ はそれぞれ独立  
 に0～20の数を表す。ただし、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ および $w$ の和は1～20である。 $R$   
 20 は $-\text{COOH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ または $-\text{COOR}^1$ （ここで、 $R^1$ は炭素数1～20  
 の炭化水素基を表す。）を表す。]

で示されるフッ素化アリルエーテルの単独重合体。

6. 数平均分子量が1,000～1,000,000の範囲にある請求項5に記  
 載のフッ素化アリルエーテルの単独重合体。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/01453

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> C08F16/12, C08F290/06, //C08F299/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> C08F16/12-16/32, C08F290/06, C08F299/02,  
C08F116/12-116/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
CA (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 10-237130, A (Daikin Industries, Ltd.), 08 September, 1998 (08.09.98), Claims 1 to 2, 4 to 5; Par. Nos. [0006] to [0008], [0014] to [0015] (Family: none)	1
X	WO, 95/33782, A1 (Daikin Industries, Ltd.), 14 December, 1995 (14.12.95), Claims; pages 9 to 38, pages 41 to 46, pages 96 to 137 & AU, 9525764, A & CN, 1129454, A & EP, 728776, A & US, 5670593, A	1-6
X	JP, 10-329282, A (Daikin Industries, Ltd.), 15 December, 1998 (15.12.98), Claims 1 to 3; Par. Nos. [0025], [0049] to [0053], [0058], [0069] (Family: none)	1-6
X	JP, 10-329281, A (Daikin Industries, Ltd.), 15 December, 1998 (15.12.98), Claims 1 to 3; Par. Nos. [0020], [0040] to [0041], [0050] to [0052], [0063] (Family: none)	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not  
 considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing  
 date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is  
 cited to establish the publication date of another citation or other  
 special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other  
 means  
 "P" document published prior to the international filing date but later  
 than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or  
 priority date and not in conflict with the application but cited to  
 understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
 considered novel or cannot be considered to involve an inventive  
 step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
 considered to involve an inventive step when the document is  
 combined with one or more other such documents, such  
 combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
25 April, 2000 (25.04.00)

Date of mailing of the international search report  
16.05.00

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08F16/12, C08F290/06, //C08F299/02

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08F16/12-16/32, C08F290/06, C08F299/02,  
C08F116/12-116/20

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 10-237130, A (ダイキン工業株式会社) 8. 9月. 1998 (08. 09. 98) 特許請求の範囲請求項1-2, 4-5、段落【0006】 - 【0008】、【0014】 - 【0015】 (ファミリーなし)	1
X	WO, 95/33782, A1 (ダイキン工業株式会社) 14. 12月. 1995 (14. 12. 95) 請求の範囲、9頁-38頁、41頁-46頁、96頁-137頁 & AU, 9525764, A & CN, 1129454, A & EP, 728776, A & US, 5670593, A	1-6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

25. 04. 00

国際調査報告の発送日

1 6.05.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

川上 美秀

4 J

2940

電話番号 03-3581-1101 内線 6832

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 10-329282, A (ダイキン工業株式会社) 15. 12月. 1998 (15. 12. 98) 特許請求の範囲請求項1-3、段落【0025】、【0049】 - 【0053】、【0058】、【0069】 (ファミリーなし)	1-6
X	JP, 10-329281, A (ダイキン工業株式会社) 15. 12月. 1998 (15. 12. 98) 特許請求の範囲請求項1-3、段落【0020】、【0040】 - 【0041】、【0050】 - 【0052】、【0063】 (ファミリーなし)	1-6